

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 43 16 876 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 16 876.0
22 Anmeldetag: 19. 5. 93
43 Offenlegungstag: 25. 11. 93

51 Int. Cl.⁵:
C 07 D 307/83
C 07 D 307/86
C 07 D 307/92
C 07 B 63/04
C 07 F 9/30
C 07 F 9/48
C 08 K 5/15
C 09 K 15/06
// C 07 D 251:26,
249:18,521:00, C 07 C
59/50 (C 08 K 5/15,
5:524) C 08 K 5:5393

DE 43 16 876 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

22.05.92 CH 1654/92

71 Anmelder:

Ciba-Geigy AG, Basel, CH

74 Vertreter:

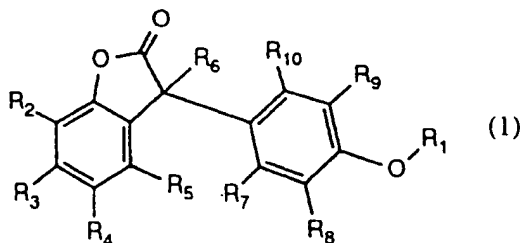
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80331 München

72 Erfinder:

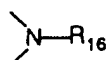
Nesvadba, Peter, Dr., Marly, CH

54 3-(Alkoxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren

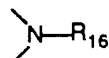
57 Verbindungen der Formel (I),



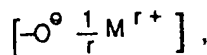
worin R₁ C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; C₃-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₂₅-Alkynyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



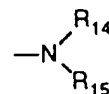
unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl darstellt und R₁₆ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₃-C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkanoyloxy; C₆-C₉-Cycloalkylcarbo-
nyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiertes
Benzoyloxy darstellen und R₁₆ die obige Bedeutung hat, oder
ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅
zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden
sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich -(CH₂)_n-COR₁₁,
darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,



C₁-C₁₈-Alkoxy oder



bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff
oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation
ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig
voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy
bedeuten,....

DE 43 16 876 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 93 308 047/520

30/63

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend ein organisches Material, bevorzugt ein Polymer, und 3-(Alkoxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren, die Verwendung derselben zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau sowie neue 3-(Alkoxyphenyl)benzofuran-2-one.

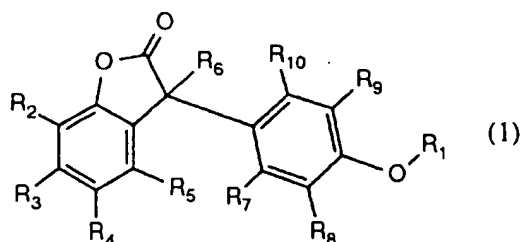
Einzelne 3-(Alkoxyphenyl)benzofuran-2-one wurden beispielsweise von M. Auger et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4024; L. Jurd, Aust. J. Chem., 31, 347 (1978) und C.S. Foote et al, J. Amer. Chem. Soc. 92, 586 (1973) und in DE-A-30 06 268 beschrieben.

Die Verwendung von einigen Benzofuran-2-onen als Stabilisatoren für organische Polymere ist beispielsweise aus US-A-4 325 863; US-A-4 338 244 und EP-A-415 887 bekannt.

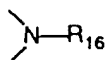
Es wurde nun gefunden, daß eine ausgewählte Gruppe solcher Benzofuran-2-one sich besonders gut als Stabilisatoren für organische Materialien, die gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind, eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen enthaltend

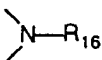
- a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenen organisches Material und
- b) mindestens eine Verbindung der Formel (1),



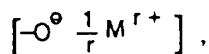
worin R₁ C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₃–C₂₅-Alkenyl, C₃–C₂₅-Alkynyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



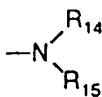
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkyl darstellt und R₁₆ Wasserstoff oder C₁–C₈-Alkyl bedeutet, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₁–C₁₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁–C₂₅-Alkanoyloxy, C₃–C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen und R₁₆ die obige Bedeutung hat, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)_n–COR₁₁ darstellt, worin n 0,1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,

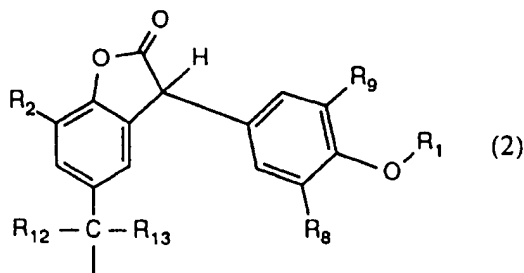


C₁–C₁₈-Alkoxy oder

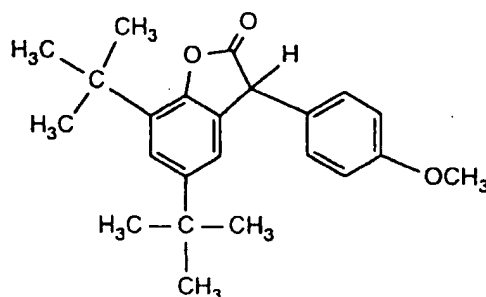
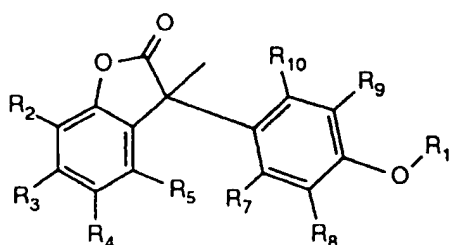


bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀

Wasserstoff ist, und wenn R₃, R₅, R₆, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden; R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben, und die Verbindung der Formel (4) ausgeschlossen ist.

Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R₂ und R₄ ist beispielsweise C₁–C₁₈-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₄ ist C₁–C₄-Alkyl.

C₇–C₉-Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

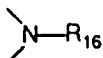
Durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

Unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

Alkenyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl.

Alkynyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propinyl (–CH₂–C≡CH), 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl, oder n-2-Dodecinyl.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkyl bedeutet beispielsweise CH₃–O–CH₂CH₂–, CH₃–S–CH₂CH₂–,

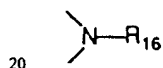
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder
 $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Bevorzugt ist Methoxyethyl.

Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Heptadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy.

Alkenoyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyloxy, 2-Butenoyloxy, 3-Butenoyloxy, Isobutenoyloxy, n-2,4-Pentadienoyloxy, 3-Methyl-2-butenoyloxy, n-2-Octenoyloxy, n-2-Dodecenoyloxy, iso-Dodecenoyloxy, Oleoyloxy, n-2-Octadecenoyloxy oder n-4-Octadecenoyloxy.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy bedeutet beispielsweise $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$ oder $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CH}_2\text{COO}-$.

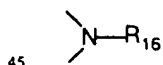
C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cycloheptylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy ist bevorzugt.

Durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Dimethylbenzoyloxy, 2,4-Dimethylbenzoyloxy, 2,5-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Ethylbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy.

Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} oder Al^{+++} .

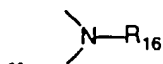
Durch C_1-C_4 -Alkyl substituierter C_5-C_8 -Cycloalkylidenring, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen-Reste enthält, bedeutet beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden, Cycloheptyliden oder Cyclooctyliden. Bevorzugt ist Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

Von Interesse sind Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formel (1), worin R_1 C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; C_3-C_{25} -Alkenyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkyl darstellt, und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Von speziellem Interesse sind Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formel (1), worin R_1 C_1-C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



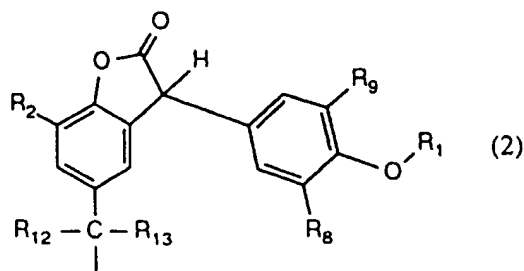
unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl darstellt, R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Hydroxy, C_1-C_{18} -Alkanoyloxy, C_3-C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R_4 zusätzlich $-(\text{CH}_2)_n-\text{COR}_{11}$ bedeutet, oder die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in Formel (1) mindestens zwei der Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 für Wasserstoff stehen.

Bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R_3 und R_5 Wasserstoff sind.

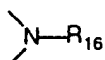
Bevorzugt sind ebenfalls Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R_1 C_1-C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C_3-C_{12} -Alkenyl, C_3-C_{12} -Alkinyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkyl darstellt, R_3 , R_5 , R_7 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl sind, R_2 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, oder die Reste R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R_4 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Hydroxy, C_1-C_{12} -Alkanoy-

loxy, C₁–C₈-Alkoxy oder $-(CH_2)_n-COR_{11}$ darstellt, worin n 0,1 oder 2 ist und R₁₁ Hydroxy oder C₁–C₁₂-Alkoxy bedeutet, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2),



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen C₅–C₈-Cycloalkydenring bilden.

Von besonderem Interesse sind Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R₁ C₂–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₁₈-Alkenyl, C₃–C₁₈-Alkynyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



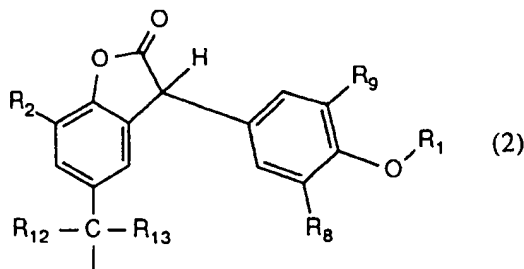
unterbrochenes C₃–C₁₈-Alkyl darstellt.

Von besonderem Interesse sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1), wenn R₁ Methyl ist, mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀ von Wasserstoff verschieden ist.

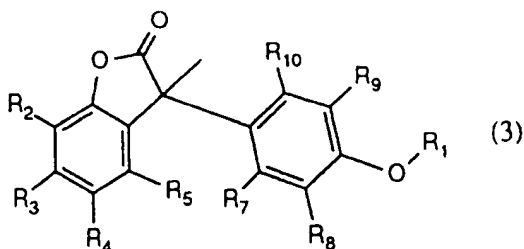
Bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1), wenn R₁ Methyl ist, R₈ C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R₁ Methyl ist.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R₁ C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C₃–C₄-Alkenyl, C₃–C₄-Alkynyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₃–C₆-Alkyl darstellt, R₂ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, R₃, R₅, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, oder die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Hydroxy, Pivaloyloxy, C₁–C₄-Alkoxy oder $-(CH_2)_2-COR_{11}$ darstellt, worin R₁₁ C₁–C₄-Alkyl bedeutet, R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, und wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander CF₃ oder C₁–C₄-Alkyl darstellen, R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

- 5 1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).
- 10 Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:
 - a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
 - b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.
- 25 2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.
4. Kohlenwasserstoffharze (z. B. C₅—C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmachharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
- 45 5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
- 50 7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
- 60 8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
- 65 9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymer.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxyd, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomen oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide, sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z. B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z. B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z. B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wäßrige Emulsionen.

30. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Bevorzugte organische Materialien sind Polymere, z. B. synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt sind Polyolefine, Copolymere von Styrol, Polybutadien-Kautschuk und Polyurethane. Bevorzugte Polyolefine sind beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen ebenfalls der Polyurethanherstellung, insbesondere der Herstellung von Polyurethanweichschäumen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die aus ihnen hergestellten Produkte wirksam gegen Abbau geschützt. Insbesondere die Kernverbrennung (scorching) bei der Schaumherstellung wird vermieden.

Die Polyurethane werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen,

die endständige Hydroxylgruppen enthalten, mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten erhalten.

Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen sind bekannt und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) und -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyether kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyether, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern entstehen, sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Diese Verbindungen haben in der Regel Molekulargewichte von 400—10 000. Es sind Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z. B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen enthaltend mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome, insbesondere mit einem Molekulargewicht von 400—10 000, eingesetzt werden.

Als Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylenendiisocyanat, 1,6-Hexamethylenendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate, perchlorierte Arylpolyisocyanate, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen, und polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI"), und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate").

Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen thermischen und oxidativen Abbau, vor allem bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind daher hervorragend als Verarbeitungsstabilisatoren einzusetzen.

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (1) dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,0005 bis 5%, insbesondere 0,001 bis 2%, beispielsweise 0,01 bis 2%, zugesetzt, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden organischen Materials.

Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole,

z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole,

z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone,

z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Hydroxylierte Thiodiphenylether,

z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec-amyphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.5. Alkyliden-Bisphenole,

z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6 α -methylcyclohexyl]-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-(6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-(2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl)-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.6. O-, N- und S-Benzylverbindungen,

z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.7. Hydroxybenzylierte Malonate,

z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.8. Hydroxybenzyl-Aromaten,

z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.9. Triazinverbindungen,

z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.10. Benzylphosphonate,

z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.

1.11. Acylaminophenole,

z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.12. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

1.13. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octan.

1.14. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol,

Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

- 5 1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure
mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonan-
diol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol,
Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol,
3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
10 [2.2.2]-octan.

- 1.16. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,
wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-bu-
tyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hy-
15 drazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

- 2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,
20 wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol,
2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benztriazol,
2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphe-
nyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octox-
yphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylben-
25 zyl)-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phe-
nyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benz-
triazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-
2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbony-
lethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol,
30 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbo-
nylethyl)phenyl)-benztriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umeste-
rungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benztriazol mit Polyethylen-
glycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.

- 2.2. 2-Hydroxybenzophenone,
35 wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-,
2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

- 2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren,
40 wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butyl-
benzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester,
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecyle-
ster, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

- 2.4. Acrylate,
45 wie z. B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester,
 α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-
methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

- 2.5. Nickelverbindungen,
50 wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der
1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-
diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-
monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-me-
thyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit
55 zusätzlichen Liganden.

- 2.6. Sterisch behinderte Amine,
wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-
60 (1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,
2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypi-
peridin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyl-
lendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat,
Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-pipe-
65 razinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-penta-
methylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-
1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-
2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-he-

xamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion. 5

2.7. Oxalsäurediamide,

wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2-ethyl-5,4-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden. 10

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine,

wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin. 15 20

3. Metalldesaktivatoren,

wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diace- 25
tyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite,

wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Tri- 30
laurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-me- 35
thylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-1,2H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8, 10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethyl- 40
phosphit.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen,

wie z. B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, 40
Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyl-disulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen 45
und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren,

wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, 50
Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrennweinchinat oder Zinnbrennweinchinat.

8. Nukleierungsmittel,

wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure. 55

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel,

wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und 60
-hydroxide, Ruß, Graphit.

10. Sonstige Zusätze,

wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, 65
Treibmittel.

Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtge- 65
wicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

Die Einarbeitung der Verbindungen der Formel (1) sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das polymere, organische Material erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder

auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere, organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z. B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so daß sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z. B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.

Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z. B. vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z. B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitten.

Bei der Herstellung von Polyurethanen können zusätzlich als Treibmittel Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen zugesetzt werden. Als organische Treibmittel kommen z. B. Aceton, Ethylacetat, halogensubstituierte Alkane, wie Methylenchlorid, Chloroform, Ethylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diethylether in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von Verbindungen, die sich bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, zersetzen, z. B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden.

Die Herstellung von Polyurethanen wird zweckmäßig in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren durchgeführt. Als solche werden an sich bekannte Katalysatoren verwendet, wie z. B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Coccomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol und 2-Methylimidazol, ferner an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethyl-ethanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

Als weitere Katalysatoren kommen ferner Silamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen in Frage, wie z. B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan, ferner stickstoffhaltige Basen, wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate, wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, oder Hexahydrotriazine, ferner organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, z. B. Zinn(II)-salze von Carbonsäure wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z. B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Diocetylzinndiacetat. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Gegebenenfalls sind weitere an sich bekannte Zusatzstoffe, wie z. B. oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, vorhanden.

Als Emulgatoren kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen, wie ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure, oder von Fettsäuren, wie Ricinolsäure, oder von polymeren Fettsäuren, können als oberflächenaktive Zusatzstoffe verwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist.

Als weitere Zusatzstoffe können ferner auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art, wie Paraffine oder Fettalkohole, oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Tris-chlorethylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide, in den Zusammensetzungen vorhanden sein.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls vorhandenen oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind dem Fachmann wohlbekannt.

Die Polyurethanstoffe können in an sich in beliebiger Form, wie beispielsweise in Form von Fasern, hergestellt werden. Bevorzugt aber werden Schaumstoffe hergestellt, wobei bei geeigneter Wahl der Komponenten entwe-

der elastische oder starre Schaumstoffe bzw. auch alle zwischen diesen Extremen liegenden Produkte erhalten werden.

Polyurethanschaumstoffe werden bevorzugt aus flüssigen Ausgangskomponenten hergestellt, wobei die miteinander umzusetzenden Ausgangsmaterialien entweder in einem Einstufenverfahren zusammengemischt werden oder aber zunächst ein NCO-Gruppen aufweisendes Voraddukt aus einem Polyol und einem Überschuß an Polyisocyanat hergestellt wird, das dann, z. B. durch Reaktion mit Wasser, verschäumt wird.

Die Reaktionskomponenten werden nach dem bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, welche dem Fachmann gut bekannt sind.

Bei der Schaumstoffherstellung wird die Verschäumung oft in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z. B. Aluminium, oder Kunststoff, z. B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schaumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, es kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Man kann in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden.

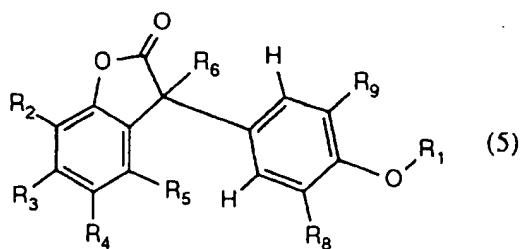
Es lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen. Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Es können auch flexible, semiflexible oder harte Polyurethanschaumstoffe hergestellt werden. Sie finden die an sich bekannte Verwendung für derartige Produkte, z. B. als Matratzen und Polsterungsmaterial in der Möbel- und Automobilindustrie, ferner zur Herstellung von Armaturen, wie sie in der Automobilindustrie angewendet werden und schließlich als Dämmittel und Mittel zur Wärme- bzw. Kälteisolierung, z. B. im Bausektor oder in der Kühlmöbelindustrie oder in der Textilindustrie z. B. als Achselstücke.

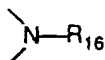
Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesem mindestens eine Verbindung der Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.

Wie bereits hervorgehoben, werden die erfindungsgemässen Verbindungen besonders vorteilhaft als Stabilisatoren in Polyolefinen eingesetzt, vor allem als Thermostabilisatoren. Ausgezeichnete Stabilisierung wird z. B. dann erhalten, wenn man sie in Kombination mit organischen Phosphiten oder Phosphoniten einsetzt. Dabei weisen die erfindungsgemässen Verbindungen den Vorteil auf, daß sie bereits in außerordentlich geringen Mengen wirksam sind. Sie werden z. B. in Mengen von 0,0001 bis 0,015, insbesondere 0,0001 bis 0,008 Gew.-% bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Das organische Phosphit oder Phosphonit wird zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 2, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Als organische Phosphite bzw. Phosphonite werden vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 42 02 276.2 beschrieben sind. Siehe dort insbesondere die Patentansprüche, die Beispiele sowie die Seiten 5, letzter Absatz bis Seite 11. Besonders zweckmäßige Phosphite und Phosphonite sind auch Punkt 4 der obigen Auflistung von Costabilisatoren zu entnehmen.

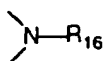
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind neue Verbindungen der Formel (5),



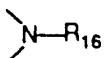
worin R₁ C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₃–C₂₅-Alkenyl, C₃–C₂₅-Alkynyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



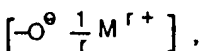
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkyl darstellt und R₁₆ Wasserstoff oder C₁–C₈-Alkyl bedeutet, R₂ Wasserstoff, C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₁–C₂₅-Alkanoyloxy, C₃–C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



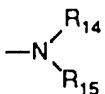
5 unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellt und R₁₆ die obige Bedeutung hat, R₃ Wasserstoff ist, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₁–C₁₈-Alkoxy, C₁–C₂₅-Alkanoyloxy, C₃–C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



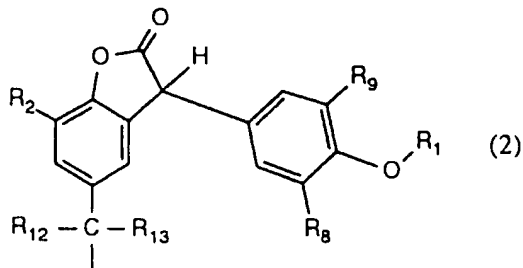
15 unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen und R₁₆ die obige Bedeutung hat, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)₂–COR₁₁ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,



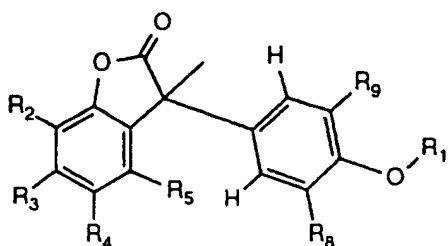
C₁–C₁₈-Alkoxy oder



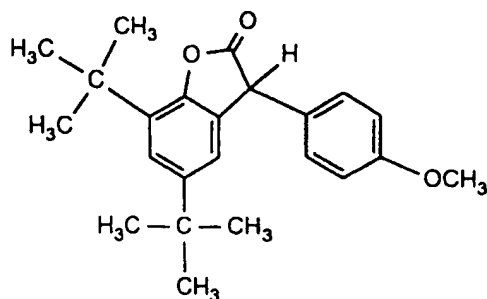
bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, und wenn R₅ und R₆ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden; R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (6)



(6)

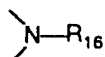


(4)

bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R_2 , R_4 und R_5 von Wasserstoff verschieden ist, und die Verbindung der Formel (4) ausgeschlossen ist.

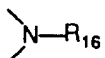
Bevorzugte Gruppen von neuen Verbindungen der Formel (1) entsprechen den in den oben für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgedrückten Bevorzugungen.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (5), worin R_1 C_1 – C_{25} -Alkyl, C_7 – C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes C_5 – C_8 -Cycloalkyl; C_3 – C_{25} -Alkenyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3 – C_{25} -Alkyl darstellt, und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 – C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (5), worin R_1 C_1 – C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_5 – C_8 -Cycloalkyl, C_3 – C_{18} -Alkenyl, C_3 – C_{18} -Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder

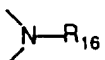


unterbrochenes C_3 – C_{18} -Alkyl darstellt, R_2 Wasserstoff, C_1 – C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5 – C_8 -Cycloalkyl, C_1 – C_{18} -Alkanoyloxy, C_3 – C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 – C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_5 – C_8 -Cycloalkyl, C_1 – C_8 -Alkoxy, C_1 – C_{18} -Alkanoyloxy, C_3 – C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy sind, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n-COR_{11}$ bedeutet, oder die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (5), worin mindestens zwei der Reste R_2 , R_3 , R_4 und R_5 Wasserstoff sind.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (5), worin R_3 und R_5 Wasserstoff sind.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (5), worin R_1 C_2 – C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, C_5 – C_8 -Cycloalkyl, C_3 – C_{18} -Alkenyl, C_3 – C_{18} -Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3 – C_{18} -Alkyl darstellt.

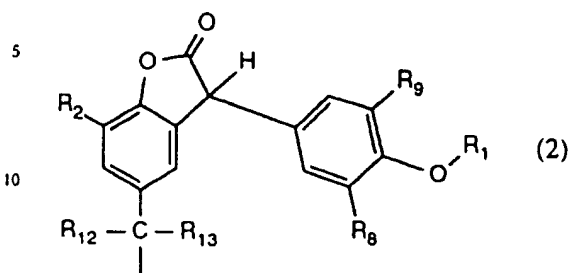
Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (5), worin, wenn R_1 Methyl ist, mindestens einer der Reste R_8 und R_9 von Wasserstoff verschieden ist.

Ebenfalls bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (5), worin, wenn R_1 Methyl ist, R_8 C_1 – C_4 -Alkyl oder C_1 – C_4 -Alkoxy bedeutet.

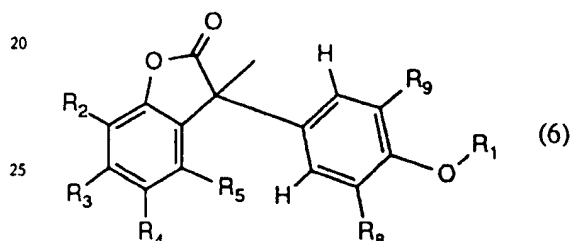
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (5), worin R_1 Methyl ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel (5), worin R_1 C_1 – C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C_3 – C_4 -Alkenyl, C_3 – C_4 -Alkinyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_3 – C_6 -Alkyl darstellt, R_2 Wasserstoff, C_1 – C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, R_3 Wasserstoff ist, oder die Reste R_2 und R_3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R_4 Wasserstoff, C_1 – C_6 -Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Pivaloyloxy, C_1 – C_4 -Alkoxy oder $-(CH_2)_2-COR_{11}$ darstellt, worin R_{11} C_1 – C_4 -Alkyl bedeutet, R_5 Wasserstoff ist, R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 – C_4 -Alkyl oder C_1 – C_4 -Alkoxy bedeuten,

und wenn R_6 Wasserstoff ist, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2)

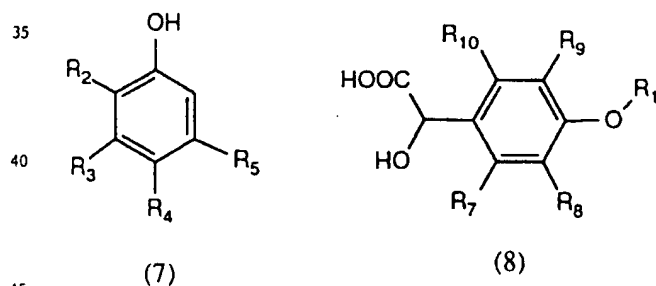


15 bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander CF_3 oder C_1-C_4 -Alkyl darstellen, R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (6)



30 bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben.

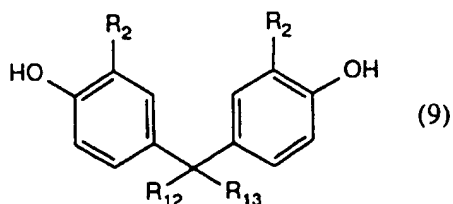
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Beispielsweise, und dies ist bevorzugt, wird ein Phenol der Formel (7),



worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer am Phenylring substituierten Mandelsäure der Formel (8), worin R_1 , R_7 , R_8 , R_9 , T_{10} die angegebenen Bedeutungen haben und R_1 zusätzlich Wasserstoff sein kann, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, umgesetzt. Bevorzugt wird die Reaktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z. B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist.

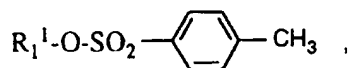
Die am Phenylring substituierten Mandelsäuren der Formel (8) sind in der Literatur bekannt oder können beispielsweise gemäß W. Bradley et al, J. Chem. Soc. 1956, 1622; EP-A-146 269 oder DE 29 44 295 in analoger Weise hergestellt werden.

Die Phenole der Formel (7) sind ebenfalls bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

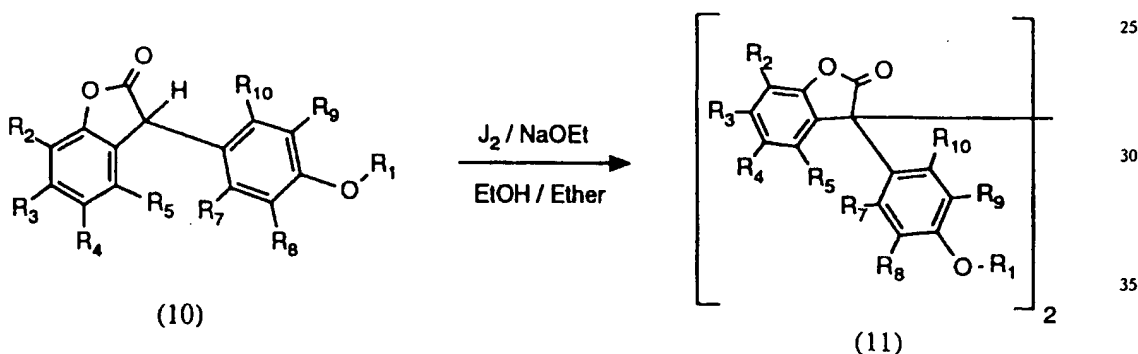


Bisphenolverbindungen der Formel (9) können gemäß Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/1c, 1030, hergestellt werden.

Die durch diese Umsetzung erhaltenen Phenole der Formel (1), worin R₁ Wasserstoff bedeutet, können nach allgemein bekannten Veretherungsmethoden, z. B. gemäß Organikum 1986, Seite 194–200, beispielsweise durch Alkylierung unter basischen Bedingungen mit einem Alkylhalogenid der Formel R₁¹Br, Dialkylsulfat der Formel (R₁¹)₂SO₄ oder Alkyltosylat der Formel



worin R₁¹ für R₁ mit Ausnahme von Wasserstoff steht, verethert werden.



Die Dimerisierung der Verbindungen der Formel (10) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), worin R₆ eine Gruppe der Formel (3) ist [Verbindungen der Formel (11)] erfolgt durch Oxidation mit beispielsweise Jod unter basischen Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Als Base eignet sich besonders Natriumethylat, als Lösungsmittel Ethanol und Diethylether.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1)

Ein Gemisch von 309 g (1,50 Mol) 2,4-Di-tert-butyl-phenol und 196,2 g (1,0 Mol) 4-Ethoxymandelsäure wird unter Stickstoffatmosphäre während 2 Stunden bei 140–150°C gerührt. Anschließend wird unter leichtem Vakuum (50 mbar) noch während 1,5 Stunden bei 150°C nachgerührt. Das überschüssige 2,4-Di-tert-butylphenol wird am Hochvakuum abdestilliert. Kristallisation des Rückstandes aus 150 ml Xylol und 250 ml Ethanol liefert 337,7 g (92%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, Smp. 132–134°C (Verbindung (101), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus den entsprechenden Phenolen und substituierten Mandelsäuren die Verbindungen (102) bis (128), sowie (130) bis (134) und (136) bis (141) hergestellt.

Vorschrift zur Herstellung von 4-Alkoxy-mandelsäuren

20,8 g (0,10 Mol) 4-Hydroxymandelsäure-Natriumsalz-Monohydrat und 6,6 g (0,10 Mol) Kaliumhydroxid werden mit 1,0 g (6,7 Mol) Natriumiodid in 75 ml Methanol gelöst. Danach werden 0,12 Mol Alkylbromid (im Falle des Methallyls wird Methallylchlorid verwendet) zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre während 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird am Vakuumrotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird mit Butylacetat dreimal extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingedunstet. Kristallisation des Rückstandes aus Toluol/Benzin liefert die 4-Alkoxy-mandel-

säuren, wie z. B. 4-Methallyloxy-mandelsäure, Smp. 121–126° (65%); 4-n-Tetradecyloxy-mandelsäure, Smp. 104–107°C (68%); 4-n-Octoxy-mandelsäure, Smp. 96–99°C (58%); 4-n-Hexoxy-mandelsäure, Smp. 103–106°C (69%); 4-n-Octadecyloxy-mandelsäure, Smp. 103–109°C (29%); 4-n-Butoxy-mandelsäure, Smp. 132–134°C (67%); 4-Cyclohexyloxy-mandelsäure, Smp. 147–151°C (10%) und 4-Propargyloxy-mandelsäure, Harz (66%).

Herstellung von 4-Benzoyloxy-mandelsäure

Eine Lösung von 41,6 g (0,20 Mol) 4-Hydroxymandelsäure-Natriumsalz-Monohydrat, 9,6 g (0,24 Mol) Natriumhydroxid und 27,9 g (0,22 Mol) Benzylchlorid in 50 ml Wasser wird während 17 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wird mit 50 ml Wasser verdünnt und nochmals 4,0 g (0,10 Mol) Natriumhydroxid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während einer Stunde am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Produkt filtriert. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es resultieren 35,6 g (69%) 4-Benzoyloxy-mandelsäure, Smp. 148–155°C.

Vorschrift zur Herstellung von 4-Alkoxy-3,5-dimethyl-mandelsäuren

Zu einer bei 100°C rührenden Lösung von 4,9 g (0,025 Mol) 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-mandelsäure und 3,0 g (0,075 Mol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser werden während ca. 15 Minuten 0,0375 Mol Dialkylsulfat zuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch während einer Stunde bei 100°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Produkt zweimal mit je ca. 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es resultieren die 4-Alkoxy-3,5-dimethyl-mandelsäuren, wie z. B. 3,5-Dimethyl-4-methoxy-mandelsäure, Smp. 134–136°C (83%) oder 4-Ethoxy-3,5-dimethyl-mandelsäure, Harz (81%).

Vorschrift zur Herstellung substituierter 4-Hydroxy-mandelsäuren

0,30 Mol Ausgangsphenol werden in 150 ml 2N Natriumhydroxid-Lösung unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach Abkühlen auf +5°C werden 4,8 g (0,12 Mol) Natriumhydroxid und 13,3 ml (0,12 Mol) 50% wäßrige Glyoxylsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch während 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach jeweils 4 Stunden werden zweimal weitere 0,12 Mol Natriumhydroxid und Glyoxylsäure zugegeben (total 0,36 Mol). Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 12 Stunden gerührt, dann mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und mit zweimal 75 ml Petrolether gewaschen. Die wäßrige Phase wird nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Ether mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es werden so die folgenden Produkte erhalten: 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-mandelsäure, Smp. 132–135°C (85%); 4-Hydroxy-3-methyl-mandelsäure, Smp. 115–120°C, Ausbeute 55%; 4-Hydroxy-3-tert-butyl-mandelsäure, Smp. 156–158°C, Ausbeute 26%; und 3-Isopropyl-4-hydroxy-2-methyl-mandelsäure, Smp. 114–119°C, Ausbeute 20%.

Beispiel 2

Herstellung von Bis-3,3'-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on](Verbindung (129), Tabelle 1)

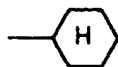
Zu einer Natriumethylat-Lösung, hergestellt durch Zugabe von 1,04 g (45 mMol) Natrium in 60 ml absolutem Ethanol, werden unter Stickstoffatmosphäre 16,5 g (45 mMol) 5,7-Ditert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on (Verbindung (101), Beispiel 1) zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur während ca. 10 Minuten eine Lösung von 5,7 g (45 mMol) Jod in 45 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 Minuten nachgerührt, anschließend mit 2,0 g (10,6 mMol) Natriumpyrosulfit versetzt und mit 250 ml Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag wird mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol/Methylenchlorid liefert 15,4 g (94%) Bis-3,3'-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on], Smp. 219–222°C (Verbindung (129), Tabelle 1).

Beispiel 3

Herstellung von 3-(4-Ethoxyphenyl)-5-pivaloyloxy-benzofuran-2-on (Verbindung (135), Tabelle 1)

Zu einer unter Stickstoffatmosphäre bei 95°C gerührten Suspension von 2,70 g (10,0 mMol) 3-(4-Ethoxyphenyl)-5-hydroxy-benzofuran-2-on (Verbindung (136), Tabelle 1, Beispiel 1) in 10 ml Xylol und 0,1 ml Methansulfonsäure werden während 10 Minuten 2,41 g (20,0 mMol) Pivaloylchlorid zugetropft. Das klare, homogene Reaktionsgemisch wird anschließend noch 2,5 Stunden am Rückfluß gekocht und dann unter leichtem Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand liefert 1,95 g (55%) 3-(4-Ethoxyphenyl)-5-pivaloyloxy-benzofuran-2-on, Öl (Verbindung (135), Tabelle 1).

In Tabelle 1 bedeutet der Rest



einen Cyclohexylrest.

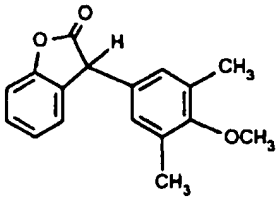
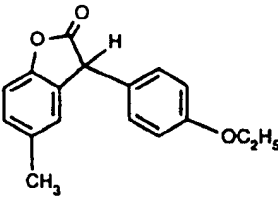
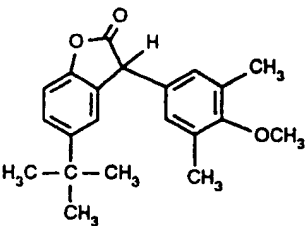
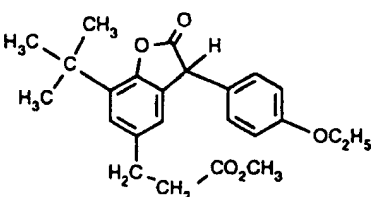
5

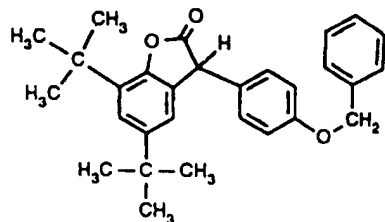
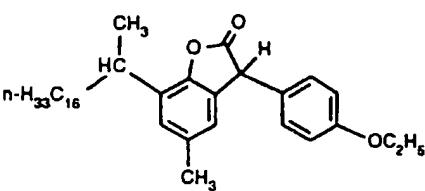
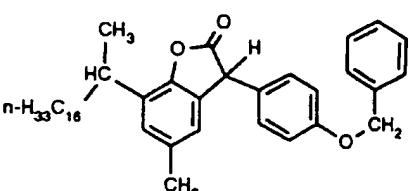
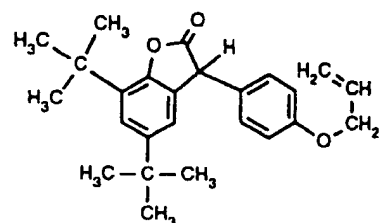
Tabelle I

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)		Ausbeute (%)
101		132-134	78,65 78,42	8,25 8,44	92
102		105-108	78,65 78,62	8,25 8,24	71
103		133-135	78,91 78,88	8,48 8,63	84
104		112-115	79,15 79,15	8,69 8,80	66

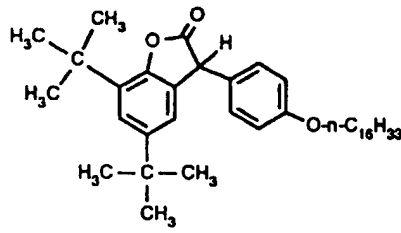
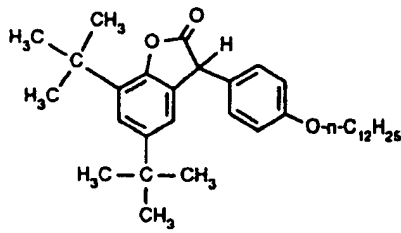
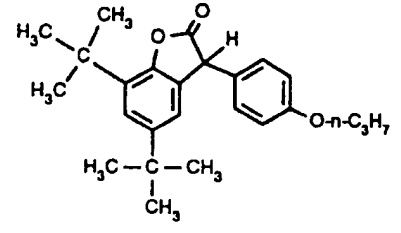
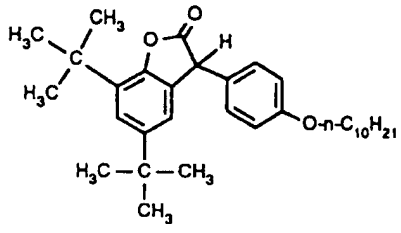
60

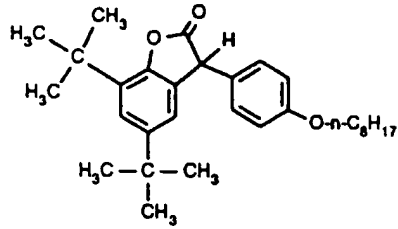
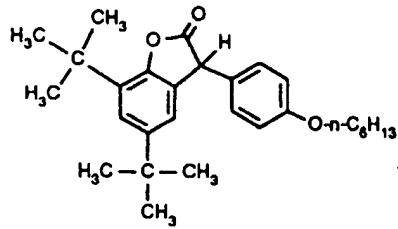
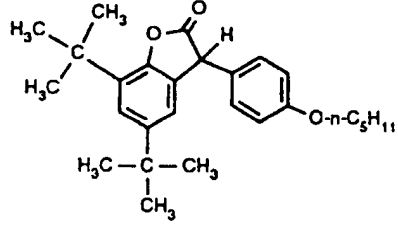
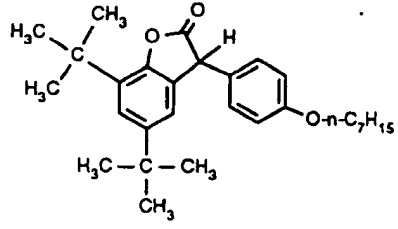
65

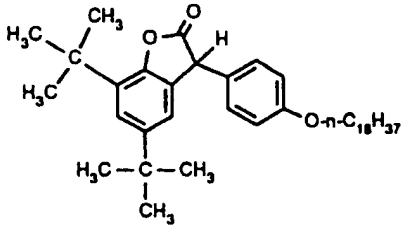
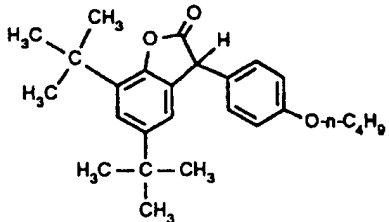
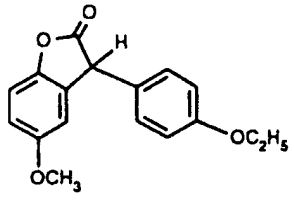
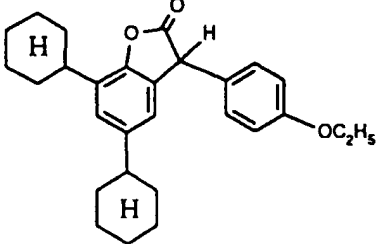
Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
105		122-125	76,10 6,01 76,02 5,98	11
106		82-86	76,10 6,01 76,32 6,19	76
107		121-123	77,75 7,46 77,55 7,52	44
108		Harz*	* isoliert durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/CH ₂ Cl ₂ = 1 : 3 72,71 7,12 72,58 7,13	41

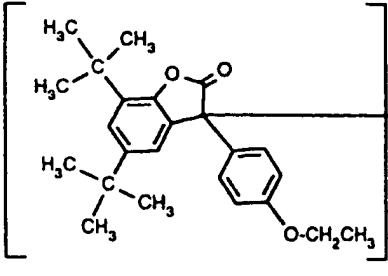
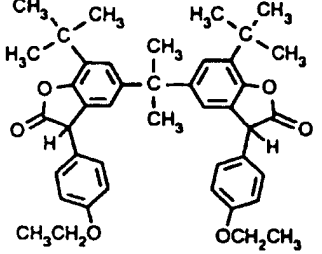
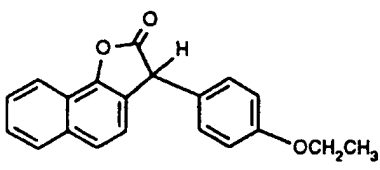
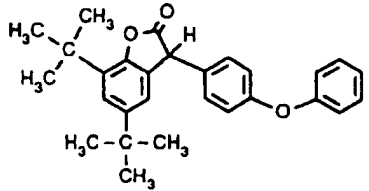
Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
109		146-148	81,27 7,53 81,37 7,67	65
110		55-69	80,72 10,06 80,70 10,27	63
111		80-85	82,43 9,34 82,36 9,19	80
112		112-114	79,33 7,99 79,23 7,96	61

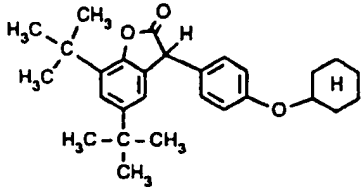
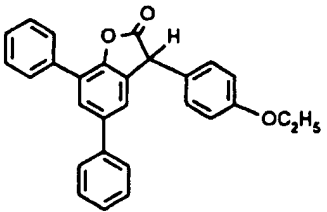
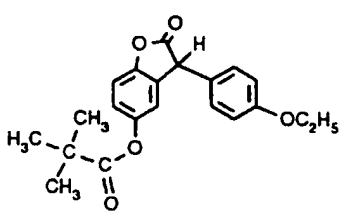
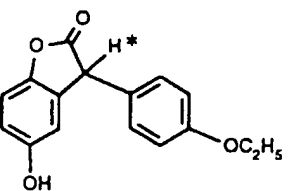
Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
113		63-65	77,75 7,46 77,62 7,46	62
114		124-127	79,56 8,22 79,33 8,34	70
115		75-78	79,15 8,69 79,27 8,95	54
116		63,5-66	80,85 10,18 80,80 10,50	50

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)		Ausbeute (%)
117		68-71	81,09 81,02	10,39 10,88	70
118		63-65	80,58 80,45	9,95 10,26	69
119		108-110	78,91 78,77	8,48 8,62	75
120		59-62,5	80,29 80,32	9,69 10,05	57

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)		Ausbeute (%)
121		81-83	79,96 79,87	9,39 9,51	54
122		81-84	79,58 79,38	9,06 9,18	73
123		83-86	79,37 79,28	8,88 9,04	69
124		68-72	79,77 79,61	9,23 9,30	62

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
125		67-73	81,30 10,58 81,32 10,73	60
126		99-101	79,15 8,69 78,85 8,89	80
127		80-83	71,82 5,67 71,97 5,82	59
128		Harz*	* isoliert durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 / Hexan = 1 : 1 80,35 8,19 80,15 8,39	57

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
129		219-222	78,87 8,00 78,45 8,08	94
130		194-196	78,15 7,32 78,06 7,49	58
131		123-125	78,93 5,30 78,90 5,37	46
132		Harz	81,13 7,29 80,85 7,46	43

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
133		100-102	79,96 8,63 79,80 8,83	74
134		165-168	82,74 5,46 82,71 5,50	52
135		Öel	71,17 6,26 71,17 6,36	55
136		170-176	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$ $\delta (\text{H}^*) = 4,79 \text{ ppm}$	56

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
137		124-128	Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{H}^*) = 4,79 \text{ ppm}$	41
138		114-116	75,36 7,91 75,35 7,93	50
139		Harz	64,03 3,99 64,13 4,05	16
140		68-70	76,06 8,35 75,99 8,53	58

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
141		Öl	81,27 9,95 81,67 10,31	58

Beispiel 4

Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion

1,3 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,025% Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2), werden gemischt mit 0,05% Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 0,05% Calciumstearat, 0,03% Dihydrotalcit (DHT 4A®, Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., $[Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3,5 H_2O]$) und 0,015% Verbindung aus Tabelle 1. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die 3 Heizzonen auf die folgenden Temperaturen eingestellt werden: 260°C, 270°C und 280°C. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird wiederholt extrudiert. Nach 3 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Große Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Verbindung aus Tabelle 1	Schmelzindex nach 3 Extrusionen	
—	20,0	20
102	6,0	
103	6,0	
111	5,8	
119	6,0	25
123	5,8	
124	5,8	
126	5,9	
128	5,8	30
129	5,9	
132	6,0	

Beispiel 5

Stabilisierung von Polyethylen während der Verarbeitung

100 Teile Polyethylenpulver (Lupolen® 5260 Z) werden mit 0,05 Teilen Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 0,05 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit und 0,05 Teilen Verbindung aus Tabelle 1 gemischt und in einem Brabender Plastographen bei 220°C und 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. In der Tabelle 3 ist die Zeit bis zur merklichen Zunahme des Drehmoments als Maß der Stabilisatorwirkung angegeben. Je länger diese Zeit ist, desto besser ist die Stabilisatorwirkung.

Tabelle 3

Verbindung aus Tabelle 1	Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min)	
—	9,0	50
101	27,5	
102	30,0	
113	28,0	55
130	29,5	

Beispiel 6

Stabilisierung von thermoplastischen Elastomeren auf Styrolbasis

70 g Styrol-Butadien-Styrol (SBS, ®Finapren 416) wird mit 0,25% des zu prüfenden Stabilisators aus Tabelle 1 in einem Brabender-Plastographen bei 200°C und 60 Umdrehungen pro Minute während 30 Minuten geknetet. Aus dem Verlauf der Drehmomentskurve wird die Induktionszeit ermittelt, d. h. die Knetzeit in Minuten bis zum Anstieg des Drehmoments um 1 Nm nach dem Drehmomentminimum. Große Zunahme der Induktionszeit bedeutet gute Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

	Verbindung aus Tabelle 1	Induktionszeit in Minuten
5	—	5,0
	103	14,5

Beispiel 7

10 Stabilisierung von Polybutadien-Kautschuk

70 g Polymer (Buna CB 529 C) wird mit 0,25% des zu prüfenden Stabilisators aus Tabelle 1 in einem Brabender-Plastographen bei 160°C und 60 Umdrehungen pro Minute während 30 Minuten geknetet. Aus dem Verlauf der Drehmomentskurve wird die Induktionszeit ermittelt, d. h. die Knetzeit in Minuten bis zum Anstieg des Drehmoments um 1 Nm nach dem Drehmomentminimum. Große Zunahme der Induktionszeit bedeutet gute Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

	Verbindung aus Tabelle 1	Induktionszeit in Minuten
20	—	4,0
	103	165,1

25 Beispiel 8

Stabilisierung eines Polyether-Polyurethan Weichschaumes

In 157 g eines antioxidansfreien Polyether-Polyols, ®Lupranol 2045 (trifunktionelles Polyether-Polyol mit primären Hydroxylgruppen; Hydroxylzahl 35 mg KOH/g, Wassergehalt unter 0,1%, Säurezahl unter 0,1 mg KOH/g) werden 470 mg (0,3%, bezogen auf das Polyol) eines erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches (Tabelle 6) gelöst. Dazu werden 10,24 g einer Lösung aus 1,74 g ®TECOSTAB (Polysilicon der Firma Goldschmidt, DE), 0,48 g Diazabicyclooctan (Aminkatalysator) und 0,8 g Wasser gegeben und intensiv bei 100 U/Min während 60 Sekunden gerührt. Anschließend werden 3,2 g einer Lösung aus 0,32 g Zinnoctoat (Katalysator) in 2,9 g des obigen Polyols zugegeben und erneut intensiv während 60 Sek. bei 100 U/min. gerührt. Unmittelbar anschließend werden unter intensivem Rühren 98 g eines Isocyanats (®Lupranat T80 der Firma BASF; Toluylen-2,4- und -2,6-diisocyanatgemisch) hinzugefügt, und nach 6 Sek. in eine ausgekleidete Form gegossen. Die Exothermtemperatur während des Aufschäumens zu einem Schaumblock wird gemessen. Die Schaumblocke werden 24 Stunden in einer Klimakammer bei 5°C abgekühlt und gelagert. Aus der Mitte der Blöcke werden 2 cm dicke Scheiben ausgesägt und aus diesen mittels eines Bohrwerkzeugs runde (zylinderförmige) Prüfmuster herausgeschnitten. Die Muster werden in einem Reagenzglas unter Luftzutritt bei 190°C in einem vorgeheizten Alu-Block-Thermostaten gealtert. An diesen Proben wird nach ASTM D-1925 die Vergilbung als Yellowness Index (YI) bestimmt. Je später die Vergilbung auftritt und je kleiner der Yellowness Index ist, desto besser ist die Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Stabilisatorgemisch	Yellowness Index nach Ofenalterung (0 bis 160 Min.)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160
—	-0,7	44	48	55	57	62					
0,24 % Verb. 101 plus 0,06 % AO1	-1,3	-0,5	-0,3	0,7	2,2	3,2	5,7	10	19	26	31
0,24 % Verb. 101 plus 0,06 % AO2	-1,8	-0,2	0,0	0,3	1,5	2,5	3,6	8,8	16	24	36
0,24 % Verb. 101 plus 0,06 % AO3	-1,8	-0,2	0,2	0,5	1,1	2,6	3,5	7,6	22	29	37

AO1 ist ein Gemisch aus polyalkylierten Diphenylaminen ([®]Irganox 5057)

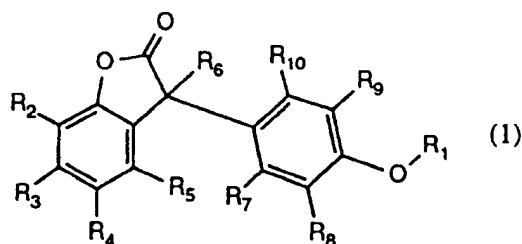
AO2 ist 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol) ([®]Santonox R)

AO3 ist 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol)

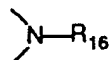
Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

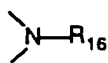
- a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenes organisches Material und
- b) mindestens eine Verbindung der Formel (1),



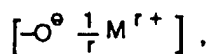
worin R₁ C₁—C₂₅-Alkyl, C₇—C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₅—C₈-Cycloalkyl; C₃—C₂₅-Alkenyl, C₃—C₂₅-Alkynyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



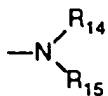
unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkyl darstellt und R₁₆ Wasserstoff oder C₁—C₈-Alkyl bedeutet, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₂₅-Alkyl, C₇—C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₅—C₈-Cycloalkyl; C₁—C₁₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁—C₂₅-Alkanoyloxy, C₃—C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



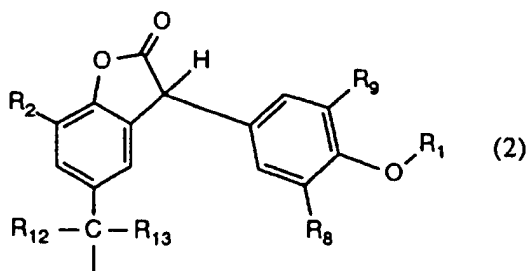
unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen und R₁₆ die obige Bedeutung hat, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)_n–COR₁₁ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,



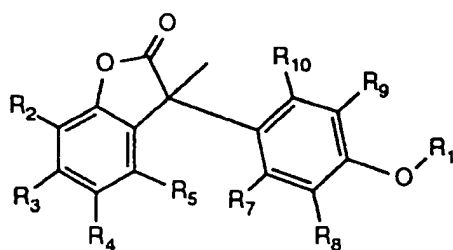
C₁–C₁₈-Alkoxy oder



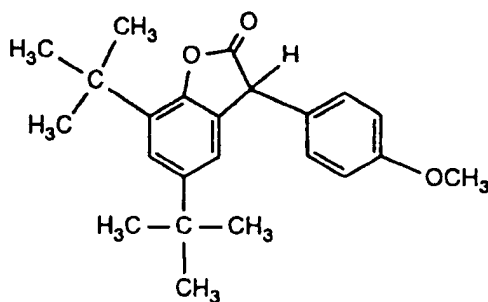
bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀ Wasserstoff ist, und wenn R₃, R₅, R₆, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Allyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden; R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



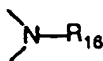
(3)



(4)

bedeutet, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben, und die Verbindung der Formel (4) ausgeschlossen ist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₁ C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes C₅–C₈-Cycloalkyl; C₃–C₂₅-Alkenyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkyl darstellt, und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten. 5

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₁ C₁—C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅—C₈-Cycloalkyl, C₃—C₁₈-Alkenyl, C₃—C₁₈-Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder

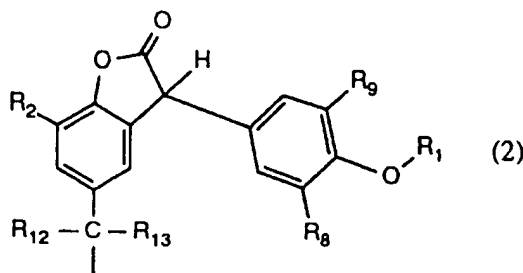


unterbrochenes C₃—C₁₈-Alkyl darstellt, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₅—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁—C₁₈-Alkanoyloxy, C₃—C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R₄ zusätzlich —(CH₂)_n—COR₁₁ bedeutet, oder die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden. 15

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin mindestens zwei der Reste R₂, R₃, R₄ und R₅ für Wasserstoff stehen. 20

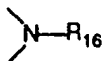
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₃ und R₅ Wasserstoff sind. 25

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₁ C₁—C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C₃—C₁₂-Alkenyl, C₃—C₁₂-Alkinyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₃—C₁₈-Alkyl darstellt, R₃, R₅, R₇ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl sind, R₂ Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, oder die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Hydroxy, C₁—C₁₂-Alkanoyloxy, C₁—C₈-Alkoxy oder —(CH₂)_n—COR₁₁ darstellt, worin n 0,1 oder 2 ist und R₁₁ Hydroxy oder C₁—C₁₂-Alkoxy bedeutet, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2), 30



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁—C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen C₅—C₈-Cycloalkylenring bilden. 35

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₁ C₂—C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅—C₈-Cycloalkyl, C₃—C₁₈-Alkenyl, C₃—C₁₈-Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder 40



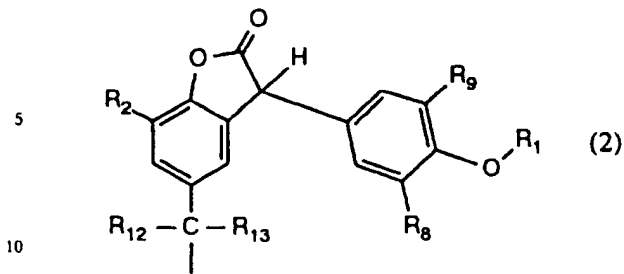
unterbrochenes C₃—C₁₈-Alkyl darstellt. 45

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin, wenn R₁ Methyl ist, mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀ von Wasserstoff verschieden ist. 50

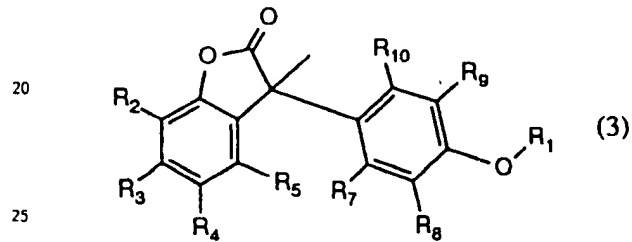
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin, wenn R₁ Methyl ist, R₈ C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy bedeutet. 55

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R₁ C₁—C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C₃—C₄-Alkenyl, C₃—C₄-Alkinyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₃—C₆-Alkyl darstellt, R₂ Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, R₃, R₅, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, oder die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Hydroxy, Pivaloyloxy, C₁—C₄-Alkoxy oder —(CH₂)₂—COR₁₁ darstellt, worin R₁₁ C₁—C₄-Alkyl bedeutet, R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy bedeuten, und wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2) 60

65



15 bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander CF_3 oder C_1-C_4 -Alkyl darstellen, R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



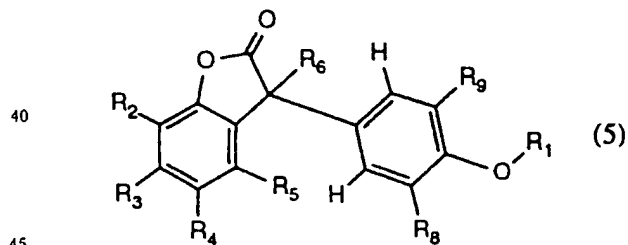
30 bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} die obige Bedeutung haben.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente a) ein synthetisches Polymer ist.

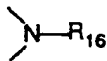
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,0005 bis 5% bezogen auf das Gewicht der Komponente a) vorliegt.

13. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich ein organisches Phosphit oder Phosphonit.

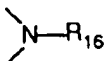
14. Verbindungen der Formel (5)



50 worin R_1 C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; C_3-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{25} -Alkinyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder

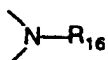


60 unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkyl darstellt und R_{16} Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, R_2 Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellt und R_{16} die obige Bedeutung hat, R_3 Wasserstoff ist, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes C_5-C_8 -Cycloalkyl; C_1-C_{18} -Alkoxy, C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff,

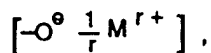
Schwefel oder



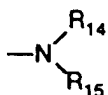
5

unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkanoyloxy; C₆–C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁–C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen und R₁₆ die obige Bedeutung hat, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ zusätzlich –(CH₂)_n–COR₁₁ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,

10

C₁–C₁₈-Alkoxy oder

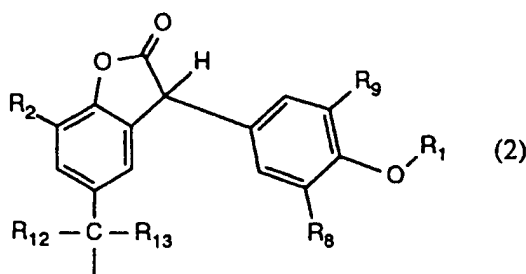
15



20

bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁–C₁₈-Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1,2 oder 3 bedeutet, R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, und wenn R₅ und R₆ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)

25

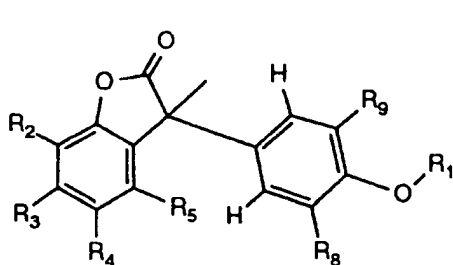


30

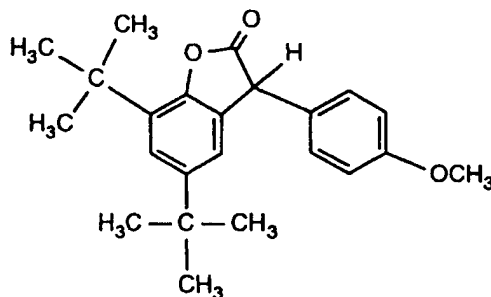
35

bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, CF₃, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder R₁₂ und R₁₃ zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder durch 1 bis 3 C₁–C₄-Alkyl substituierten C₅–C₈-Cycloalkylenring bilden; R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (6)

45



(6)



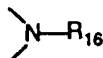
(4)

bedeutet, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R₂, R₄ und R₅ von Wasserstoff verschieden ist, und die Verbindung der Formel (4) ausgeschlossen ist.

65

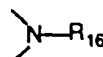
15. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin R₁ C₁–C₂₅-Alkyl, C₇–C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁–C₄-Alkyl substituiertes

C₅–C₈-Cycloalkyl; C₃–C₂₅-Alkenyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder



unterbrochenes C₃–C₂₅-Alkyl darstellt, und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

16. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin R₁ C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₁₈-Alkenyl, C₃–C₁₈-Alkyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder

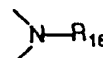


unterbrochenes C₃–C₁₈-Alkyl darstellt, R₂ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₁₈-Alkanoyloxy, C₃–C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₈-Alkoxy, C₁–C₁₈-Alkanoyloxy, C₃–C₁₈-Alkenoyloxy oder Benzoyloxy sind, R₄ zusätzlich –(CH₂)_n–COR₁₁ bedeutet, oder die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden.

17. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin mindestens zwei der Reste R₂, R₃, R₄ und R₅ Wasserstoff sind.

18. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin R₃ und R₅ Wasserstoff sind.

19. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin R₁ C₂–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅–C₈-Cycloalkyl, C₃–C₁₈-Alkenyl, C₃–C₁₈-Alkyl oder durch Sauerstoff, Schwefel oder

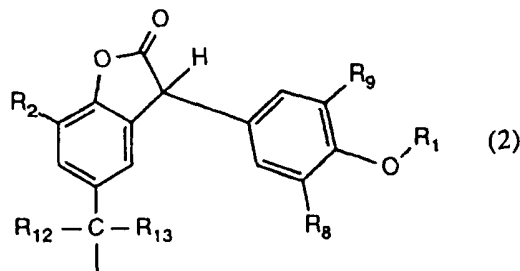


unterbrochenes C₃–C₁₈-Alkyl darstellt.

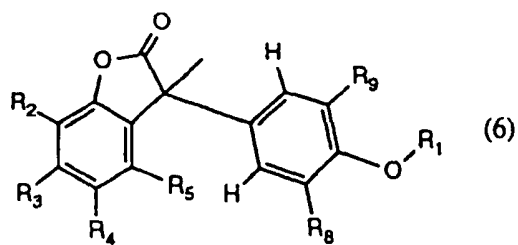
20. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin, wenn R₁ Methyl ist, mindestens einer der Reste R₈ und R₉ von Wasserstoff verschieden ist.

21. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin, wenn R₁ Methyl ist, R₈ C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeutet.

22. Verbindungen gemäß Anspruch 14, worin R₁ C₁–C₁₈-Alkyl, Benzyl, Phenyl, Cyclohexyl, C₃–C₄-Alkenyl, C₃–C₄-Alkyl oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₃–C₆-Alkyl darstellt, R₂ Wasserstoff, C₁–C₁₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl bedeutet, R₃ Wasserstoff ist, oder die Reste R₂ und R₃ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzoring bilden, R₄ Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, Pivaloyloxy, C₁–C₄-Alkoxy oder –(CH₂)₂–COR₁₁ darstellt, worin R₁₁ C₁–C₄-Alkyl bedeutet, R₅ Wasserstoff ist, R₈ und R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy bedeuten, und wenn R₆ Wasserstoff ist, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)



bedeutet, worin R₁, R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander CF₃ oder C₁–C₄-Alkyl darstellen, R₆ Wasserstoff oder einen Rest der Formel (6)



bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben.

23. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel (1) als Stabilisatoren für organische Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

24. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem mindestens eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.

- Leerseite -